

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/937,489
Requester's Name: Peter Szekely
Phone No. : 308-2460
Fax No. : _____
Office Location: CP3 4013
Art Unit/Org. : 1714
Group Director: Stone
Is this for Board of Patent Appeals? No

PTO 2003-3384

S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: 5/12/03
Date Needed By: 6/26/03
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent Document No. 19721628
Language German
Country Code DE
Publication Date 11/26/98
No. of Pages _____ (filled by STIC)
2. ☐ Article Author _____
Language _____
Country _____
3. ☐ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference): E-mail
☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: 6-1-03 (STIC Only)
☒ Call for Pick-up Date: 5-13-03 (STIC Only)
☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copv/Search
Processor: _____
Date assigned: _____
Date filled: _____
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation
Date logged in: 5-13-03
PTO estimated words: 5673
Number of pages: 1
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: ML
Assigned: _____ Priority: E
Returned: _____ Sent: 5-13-03
Returned: 6-1-03

To assist us in providing the most cost-effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

N (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

PTO 03-3384

German Patent No. DE 197 21 628 A1
(Offenlegungsschrift)

**FLAME RESISTANT POLYCARBONATE MOLDING COMPOSITIONS
WITH HIGH THERMAL SHAPE-STABILITY AND HIGH FLOW-SEAM STRENGTH**

Dr. Thomas Eckel et al.

**UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. MAY 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY**

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT AND TRADEMARK OFFICE
PATENT NO. DE 197 21 628 A1
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl. ⁶ :	C 08 L 69/00
	C 08 L 51/04
	C 08 K 5/521
	C 08 K 5/523
	C 08 J 5/00
	C 09 K 21/06

Filing-No.: 197 21 628.5

Filing Date: May 23, 1997

Date Laid-open to public inspection: November 26, 1998

**FLAME RESISTANT POLYCARBONATE MOLDING COMPOSITIONS WITH HIGH
THERMAL SHAPE-STABILITY AND HIGH FLOW-SEAM STRENGTH**

[Flammwidrige hochwärmeformbeständige Polycarbonat-Formmassen mit hoher
Fließnahtfestigkeit]

Inventors: Dr. Thomas Eckel et al.

Applicant: Bayer AG

The present invention pertains to flame resistant molding compositions comprising polycarbonates and graft polymers that have been provided with flame resistant properties via an effective additive combination comprising a monophosphorus compound and an oligomeric phosphorus compound. The molding compositions in accordance with the invention excel by virtue of their high thermal shape-stability, their very high flow-seam strength, and their excellent flame resistance.

EP-A 0 174 493 (US patent 4,983,658) describes flame-protected, halogen-containing, polymer mixtures comprising an aromatic polycarbonate, a styrene-containing graft copolymer, monophosphates, and a special polytetrafluoroethylene formulation. These mixtures are adequate

* [Numbers in right margin indicate pagination of the foreign text.]

in terms of burning characteristics and their level of mechanical values, but shortcomings can arise in terms of flow-seam strength and in terms of their thermal stability.

US patent 5,030,675 describes flame resistant, thermoplastic molding compositions comprising an aromatic polycarbonate, an ABS polymer, a poly(alkylene terephthalate) as well as monophosphates and fluorinated polyolefins as flame protection additives. Their good tensile tear resistance and flow-seam strength are counterbalanced by the disadvantages of shortcomings in terms of their notched bar impact strength and their inadequate thermal stability during high thermal stressing, such as e.g. during the processing procedure. A further disadvantage can be seen in the aspect that relatively large quantities of flame protection agent are necessary in order to achieve effective flame protection, and these strongly reduce the thermal shape-stability.

Diphosphates are known as flame protection agents. JA 59 202 240 describes the manufacture of such a product from phosphorus oxychloride, diphenols such as hydroquinone or bisphenol A, and monophenols such as phenol or cresol. These diphosphates can be used as flame protection agents in polyamide or polycarbonate materials.

EP-A 0 363 608 (= US patent 5,204,394) describes polymer mixtures comprising an aromatic polycarbonate, a styrene-containing copolymer and graft copolymer, as well as oligomeric phosphates as flame protection additives. These mixtures exhibit good flame resistance and reduced deposit formation in the mold, but they do not possess the high flow-seam strength and flame protection action that are demanded for many applications. The effectiveness in terms of flame protection decreases with increasing molecular weight of the oligomeric phosphates.

EP-A 0 640 655 describes molding compositions that comprise polycarbonate, a styrene-copolymer, ABS graft copolymers, and a combination of monophosphates and oligomeric phosphates as flame protection agents. Here also, mention may be made of the disadvantage of low flow-seam strength that is caused by styrene copolymers.

According to DE-A 195 47 013, molding compositions comprising polycarbonate, a graft polymer, and oligomeric phosphates as the flame protection agents possess excellent flame resistance. Monophosphates are not contained in the molding compositions in accordance with the invention.

EP-A 0 731 140 describes polymer mixtures comprising polycarbonate, a graft polymer, and a combination comprising monophosphates and oligomer phosphates as flame protection agents. These mixtures possess good flame resistance and good thermal stability. However, a disadvantageous aspect is that at least 5 parts by weight of the phosphorus compound are needed in order to achieve an effective means for flame protection (V-0 at a thickness of 1.6 mm in accordance with UL 94 V), which has negative effects on the thermal shape-stability.

Surprisingly, it has now been found that halogen-free molding compositions comprising polycarbonate, a graft polymer, and a flame protection additive combination comprising a monophosphorus compound and a phosphorus compound exhibit a very favorable combination of properties in terms of high thermal shape-stability, a good level of mechanical [properties] (notched bar impact strength, flow-seam strength) and excellent flame resistance.

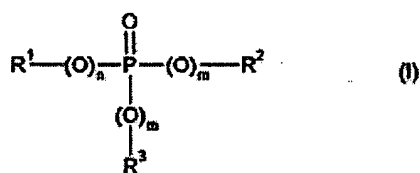
A subject of the invention is flame resistant, thermoplastic, molding compositions that contain

A) 70 to 98 parts by weight, and preferably 75 to 98 parts by weight, and especially preferably 80 to 98 parts by weight, of an aromatic polycarbonate,

B) 0.5 to 20 parts by weight, and preferably 1 to 20 parts by weight, and especially preferably 2 to 12 parts by weight, of a graft polymer,

C) 0.5 to 5 parts by weight, and preferably 0.5 to 4 parts by weight, and especially preferably 0.5 to 3 parts by weight, of a mixture comprising

C.1) 10 to 90 wt%, and preferably 12 to 50 wt%, and especially 14 to 40 wt%, and quite especially preferably 15 to 40 wt% (based on the total quantity of C), of a monophosphorus compound of formula (I)



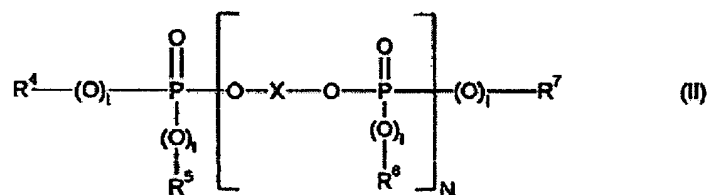
in which

R^1 , R^2 and R^3 , independently of one another, signify C_1 - C_8 -alkyl, C_6 - C_{20} -aryl, or C_7 - C_{12} -aralkyl,

m is 0 or 1, and

n is 0 or 1, and

C.2) 90 to 10 wt%, and preferably 88 to 50 wt%, and especially 86 to 60 wt%, and quite especially preferably 85 to 60 wt% (based on the total quantity of C), of a phosphorus compound of formula (II)



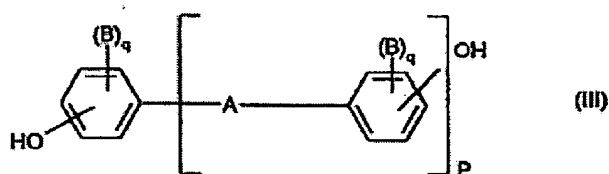
in which

R^4 , R^5 , R^6 , and R^7 , independently of one another, signify C_1 - C_8 -alkyl, C_5 - C_6 -cycloalkyl, C_6 - C_{10} -aryl, or C_7 - C_{12} -aralkyl,
 [the values of] l , independently of one another, are 0 or 1
 N is 1 to 5, and
 X signifies a monocyclic or polycyclic aromatic residue with 6 to 30 C atoms,

D) 0.05 to 5 parts by weight, and preferably 0.1 to 2 parts by weight, and especially preferably 0.1 to 1 part by weight, of a fluorinated polyolefin with an average particle diameter of 0.05 to 1000 μm , a density of 1.2 to 2.3 g/cm^3 , and a fluorine content of 65 to 76 wt%.

Component A

Thermoplastic, aromatic polycarbonates that are suitable in accordance with the invention and in accordance with component A are those on the basis of diphenols of formula (III)



in which

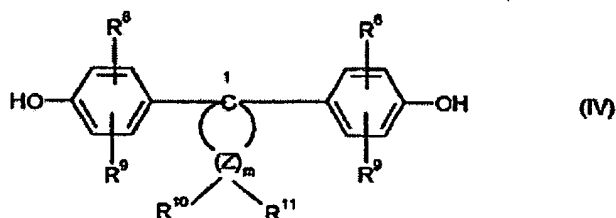
A is a single bond, C_1 - C_5 -alkylene, C_2 - C_5 -alkylidene, C_5 - C_6 -cyclo-alkylidene, $-S-$ or $-SO_2-$,

B is chlorine or bromine,

q is 0, 1 or 2, and

p is 1 or 0

or alkyl substituted dihydroxyphenylcycloalkanes of formula (IV)



in which

R^8 and R^9 , independently of one another, signify hydrogen, C_1 - C_8 -alkyl, C_5 - C_6 -cycloalkyl, C_6 - C_{10} -aryl, preferably phenyl, and C_7 - C_{12} -aralkyl, preferably phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, especially benzyl,

m is a whole number amounting to 4, 5, 6, or 7, and preferably 4 or 5,

R^{10} and R^{11} are individually selectable for each Z and independently of one another signify hydrogen or C_1 - C_6 -alkyl,

and

Z signifies carbon, with the proviso that R^{10} and R^{11} simultaneously signify alkyl at at least one atom Z .

Suitable diphenols of formula (III) are e.g. hydroquinone, resorcinol, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane, 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, and 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane.

Preferred phenols of formula (III) are 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane, and 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane.

Preferred diphenols of formula (IV) are

1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexane,
1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, and
1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentane.

The polycarbonates that are suitable in accordance with the invention are homopolycarbonates as well as copolycarbonates.

Component A can also be a mixture of the thermoplastic polycarbonates that are defined above.

Polycarbonates can be prepared in a known way from diphenols via phosgene using the phase interfacial boundary process, or via phosgene in accordance with the homogeneous phase process, i.e. the so-called pyridine process, wherein the molecular weight can be adjusted in a known way by means of an appropriate quantity of known chain-terminators.

In accordance with DE-OS 28 42 005, suitable chain terminators are e.g. phenol, p-tert.-butylphenol and also long chain alkylphenols such as 4-(1,3-tetramethylbutyl)-phenol, or, in accordance with German patent application P 3 506 472.2, suitable chain terminators are monoalkylphenols or dialkylphenols with a total of 8 to 20 C atoms in the alkyl substituent, such as 3,5-di-tert.-butylphenol, p-iso-octylphenol, p-tert.-octylphenol, p-dodecylphenol, 2-(3,5-dimethylheptyl)-phenol, and 4-(3,5-dimethylheptyl)-phenol.

The quantity of chain terminators generally amounts to between 0.5 and 10 mol% based on the sum of the diphenols of formulas (III) and/or (IV) that are used.

The polycarbonates A that are suitable in accordance with the invention have average molecular weights (\overline{M}_w , weight average, as measured e.g. by ultracentrifugation or light scattering) of 10,000 to 200,000, and preferably 20,000 to 80,000.

The polycarbonates A that are suitable in accordance with the invention can be branched in a known manner, preferably by means of incorporating 0.05 to 2 mol%, based on the sum of the diphenols that are used, of trifunctional compounds or compounds with a degree of functionality in excess of three, e.g. those with three or more phenolic groups.

In addition to bisphenol A homopolycarbonate, preferred polycarbonates are the copolycarbonates of bisphenol A with up to 60 mol%, based on the molar sum of the diphenols, of 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane.

The polycarbonate A can be partially or wholly replaced by aromatic polyester carbonates.

In a further form of embodiment, the aromatic polycarbonate A can be replaced by a mixture of two or more polycarbonates A.1 and A.2 with the same or a different structure that have different relative solution viscosities. The polycarbonates preferably have the same structures.

Based on the mixture of the polycarbonates A.1 and A.2, the proportion by weight of A.1 amounts to 5 to 95 wt%, and preferably 25 to 75 wt%, and especially 10 to 35 wt%, and the proportion by weight of A.2 amounts to 95 to 5 wt%, and preferably 75 to 25 wt%, and especially 35 to 10 wt%.

The mixture of the polycarbonates A.1 and A.2 excels by virtue of the feature that the relative solution viscosity of A.1 amounts to 1.18 to 1.24, and the relative solution viscosity of A.2 amounts to 1.24 to 1.34. The difference in the relative solution viscosities between A.1 and A.2 is preferably greater than or equal to 0.06, and in particular greater than or equal to 0.09, i.e. the relative solution viscosity (A.2) - the relative solution viscosity (A.1) ≥ 0.06 , and in particular ≥ 0.09 . The relative solution viscosity is measured at 25°C at a concentration of 0.5 g/100 mL in CH_2Cl_2 as the solvent.

One of the two polycarbonate components A.1 or A.2 in the mixture can be a recycled polycarbonate. The term recycled polycarbonate is to be understood to mean those products that have already been through one processing cycle and life cycle, and have been freed sufficiently well from adhering impurities by means of special processing procedures so that they are suitable for further applications.

Component B

The graft polymers B comprise e.g. graft polymers with rubber-elastic properties that are obtainable, in essence, from at least 2 of the following monomers: chloroprene, butadiene-1,3,

isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate, and (meth)acrylate esters with 1 to 18 C atoms in the alcohol component; i.e. polymers such as those described in e.g.

"Methoden der Organischen Chemie" [Methods of Organic Chemistry] (Houben-Weyl), Volume 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, pages 393-406, and in "Toughened Plastics", by C.B. Bucknall Appl. Science Publishers, London, 1977. Preferred polymers B) are partially cross-linked, and possess gel contents of more than 20 wt%, and preferably more than 40 wt%, and especially more than 60 wt%.

Preferred graft polymers B) comprise graft polymers comprising:

B.1) 5 to 95 parts by weight, and preferably 30 to 80 parts by weight, of a mixture comprising

B.1.1) 50 to 95 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, methyl ring-substituted styrene, C₁-C₈-alkyl methacrylate, especially methyl methacrylate, C₁-C₈-alkyl acrylate, especially methyl acrylate, or mixtures of these compounds, and

B.1.2) 5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C₁-C₈-alkyl methacrylates, especially methyl methacrylate, C₁-C₈-alkyl acrylate, especially methyl acrylate, maleic anhydride, C₁-C₄-alkyl-N-substituted maleimides, or C₁-C₄-phenyl-N-substituted maleimides or mixtures of these compounds, onto

B.2) 5 to 95 parts by weight, and preferably 20 to 70 parts by weight, of a polymer with a glass transition temperature below -10°C.

Preferred graft polymers B) are polybutadienes, butadiene/styrene copolymers, and acrylate rubber compounds that are grafted with e.g. styrene, and/or acrylonitrile, and/or alkyl (meth)acrylate esters; i.e. copolymers of the type that are described in DE-OS 16 94 173 (= US patent 3,564,077); or polybutadienes, butadiene/styrene copolymers, butadiene/acrylonitrile copolymers, polyisobutenes, or polyisoprenes that are grafted with alkyl acrylate esters, alkyl methacrylate esters, vinyl acetate, acrylonitrile, styrene, and/or alkylstyrenes as described in e.g. DE-OS 23 48 377 (= US patent 3,919,353).

Especially preferred graft polymers B) are graft polymers that are obtainable as a result of the graft reaction of

I. 10 to 70 wt%, and preferably 15 to 50 wt%, and especially 20 to 40 wt%, based on the graft product, of at least one (meth)acrylate ester, or 10 to 70 wt%, and preferably 15 to 50 wt%, and especially 20 to 40 wt%, of a mixture comprising 10 to 50 wt%, and preferably 20 to 35 wt%, based on the mixture, of acrylonitrile or (meth)acrylate esters, and 50 to 90 wt%, and preferably 65 to 80 wt%, based on the mixture, of styrene onto

II. 30 to 90 wt%, and preferably 50 to 85 wt%, and especially 60 to 80 wt%, based on the graft product, of a butadiene polymer with at least 50 wt%, based on II, of butadiene residues as the graft substrate,

wherein the gel proportion of the graft substrate II preferably amounts to at least 70 wt% (measured in toluene), and the degree of grafting G amounts to 0.15 to 0.55, and the average particle diameter d_{50} of the graft polymer B) amounts to 0.05 to 2 μm , and preferably 0.1 to 0.6 μm .

The (meth)acrylate esters I are esters formed from acrylic acid or methacrylic acid and monohydric alcohols with 1 to 18 C atoms. The methyl, ethyl, and propyl esters of methacrylic acid are especially preferred.

In addition to butadiene residues, the graft substrate II can contain up to 50 wt%, based on II, of residues of other ethylenically unsaturated monomers such as styrene, acrylonitrile, esters of acrylic or methacrylic acid with 1 to 4 C atoms in the alcohol component (such as methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate), vinyl esters, and/or vinyl ethers. The preferred graft substrate II consists of pure polybutadiene.

Since, as is known, the graft monomers are not absolutely fully grafted onto the graft substrate during the grafting reaction, the term graft polymers B) in accordance with the invention is to be understood to mean those products that are obtained via the polymerization of graft monomers in the presence of the graft substrate.

The degree of grafting G designates the ratio by weight of graft monomer, which is grafted on, relative to the graft substrate, and it is dimensionless.

The average particle size d_{50} is the diameter above and below which 50 wt% of the particles are to be found in each case. It can be determined by means of ultracentrifugation (W. Scholtan, H. Lange: *Kolloid, Z. und Z. Polymere* 250 (1972), 782-796).

Especially preferred graft polymers B) are also graft polymers comprising

- a) as the graft substrate, 20 to 90 wt%, based on B), of an acrylate rubber compound with a glass transition temperature below -20°C , and
- b) as the graft monomer, 10 to 80 wt%, based on B), of at least one polymerizable, ethylenically unsaturated monomer, wherein the homopolymers or copolymers of this monomer or these monomers would have a glass transition temperature above 25°C if formed in the absence of a).

The acrylate rubber compounds (a) of the polymers B) are preferably polymers comprising alkyl acrylate esters with, optionally, up to 40 wt%, based on (a), of other polymerizable, ethylenically unsaturated monomers. The C_1 - C_8 -alkyl esters, e.g. the methyl esters, ethyl esters, n-butyl esters, n-octyl esters, and 2-ethylhexyl esters, and mixtures of these monomers, are included among the preferred polymerizable acrylate esters.

Monomers with more than one polymerizable double bond can be copolymerized for cross-linking [purposes]. Preferred examples of cross-linking monomers are esters formed from unsaturated monocarboxylic acids with 3 to 8 C atoms and unsaturated monohydric alcohols with

3 to 12 C atoms, or saturated polyols with 2 to 4 OH groups and 2 to 20 C atoms, such as e.g. ethylene glycol dimethacrylate and allyl methacrylate; multiply unsaturated heterocyclic compounds, such as e.g. trivinyl cyanurate and triallyl cyanurate; polyfunctional vinyl compounds, such as divinylbenzenes and trivinylbenzenes; and also triallyl phosphate and diallyl phthalate.

Preferred cross-linking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate, and heterocyclic compounds that have at least 3 ethylenically unsaturated groups.

Especially preferred cross-linking monomers are the following cyclic monomers: triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, trivinyl cyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, and triallylbenzenes.

The quantity of cross-linking monomers preferably amounts to 0.02 to 5 wt%, and especially 0.05 to 2 wt%, based on the graft substrate (a).

In the case of cyclic cross-linking monomers with at least 3 ethylenically unsaturated groups, it is advantageous to limit their quantity to less than 1 wt% of the graft substrate (a).

"Other" preferred polymerizable ethylenically unsaturated monomers which, in addition to acrylate esters, can optionally serve for the preparation of the graft substrate (a) are e.g. acrylonitrile, styrene, α -methylstyrene, acrylamides, vinyl C₁-C₆-alkyl ethers, methyl methacrylate, and butadiene. Preferred acrylate rubber compounds as graft substrate (a) are emulsion polymers that have a gel content of at least 60 wt%.

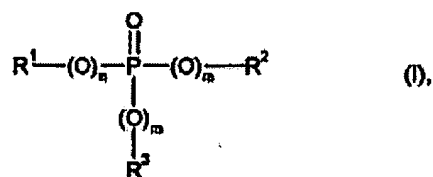
Further suitable graft substrates are silicone rubber compounds with graft-active positions as are described in the unexamined [German] patent applications DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540, and DE 36 31 539.

The gel content of the graft substrate (a) is determined at 25°C in dimethylformamide (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn: "Polymeranalytik I und II" [Polymer analysis I and II], Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977).

The aqueous dispersions of the graft polymer B), which are to be used for the preferred form of embodiment of joint precipitation with the tetrafluoroethylene polymer D), generally have solids contents of 25 to 60 wt%, and preferably 30 to 45 wt%.

Component C

The polymer mixtures in accordance with the invention contain a mixture comprising a monophosphorus compound C.1) and a phosphorus compound C.2) as the flame protection agents. Component C.1) is a phosphorus compound in accordance with formula (I).



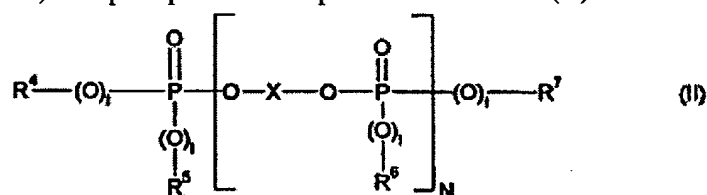
In this formula

R^1 , R^2 and R^3 , independently of one another, signify C_1 - C_8 alkyl and preferably C_1 - C_4 -alkyl, C_6 - C_{20} -aryl and preferably phenyl or naphthyl, or C_7 - C_{12} -aralkyl, preferably phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, m is 0 or 1, and n is 0 or 1.

The phosphorus compounds that are suitable in accordance with the invention and in accordance with component C.1) are generally known (see e.g. "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie" [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], Volume 18, page 301 et seq., 1979; Houben-Weyl: "Methoden der Organischen Chemie" [Methods of Organic Chemistry], Volume 12/1, page 43; Beilstein: Volume 6, page 177). Preferred substituents R^1 to R^3 comprise methyl, butyl, octyl, phenyl, cresyl, cumyl, and naphthyl. Methyl, ethyl, butyl, and phenyl, which is optionally substituted by methyl or ethyl, are especially preferred.

Preferred phosphorus compounds C.1) (formula (I)) comprise e.g. tributyl phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, diphenyl-2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, dimethyl methylphosphonate, diphenyl methylphosphonate, diethyl phenylphosphonate, triphenylphosphine oxide, and tricresylphosphine oxide.

Component C.2) is a phosphorus compound of formula (II)



In this formula,

R^4 , R^5 , R^6 , and R^7 , independently of one another, signify C_1 - C_8 -alkyl and preferably C_1 - C_4 -alkyl, C_5 - C_6 -cycloalkyl, C_6 - C_{10} -aryl, or C_7 - C_{12} -aralkyl; phenyl, naphthyl, and benzyl are preferred. The aromatic groups R^4 , R^5 , R^6 , and R^7 can, for their part, be substituted. Cresyl, phenyl, xylenyl, propylphenyl, or butylphenyl are especially preferred aryl residues.

X in formula (II) signifies a monocyclic or polycyclic aromatic residue with 6 to 30 C atoms. This is derived from diphenols such as e.g. bisphenol A, resorcinol or hydroquinone.

[The values of] l in formula (II), independently of one another, can be 0 or 1; l is preferably equal to 1.

N can assume values between 1 and 5, and preferably between 1 and 2. Mixtures of different phosphates can also be used as the component C.2) in accordance with the invention. In this case, N has an average value between 1 and 5, and preferably between 1 and 2.

The polymer mixtures in accordance with the invention contain a mixture of C.1) and C.2) as flame protection agents. The ratio of the quantities of C.1) to C.2) is to be selected in such a way in this connection that synergistic action is achieved. The mixture generally comprises 10 to 90 wt% of C.1) and 90 to 10 wt% of C.2) (based in each case on C). Especially favorable conditions for the properties [of the product] result in the preferred range from 12 to 50 wt%, and especially 14 to 40 wt%, and quite especially preferably 15 to 40 wt%, of C.1), and 88 to 50 wt%, and especially 86 to 60 wt%, and quite specially preferably 85 to 60 wt%, of C.2).

Component D

The fluorinated polyolefins D) are high molecular weight compounds, and have glass transition temperatures higher than -30°C , and generally higher than 100°C ; they preferably have fluorine contents of 65 to 76 wt% and especially 70 to 76 wt%, and average particle diameters d_{50} of 0.05 to 1000 μm and preferably 0.08 to 20 μm . In general, the fluorinated polyolefins D) have a density of 1.2 to 2.3 g/cm^3 . Preferred fluorinated polyolefins D) are polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymers, and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers. Fluorinated polyolefins are known (see "Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pages 484-494; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Volume 13, 1970, pages 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Volume 47, No. 10 A, October 1970, McGraw Hill, Inc., New York, pages 134 and 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, October 1975, Volume 52, No. 10 A, McGraw Hill, Inc., New York, pages 27, 28 and 472; and US patents 3,671,487, 3,723,373, and 3,838,092).

They can be prepared in accordance with known processes such as e.g. via the polymerization of tetrafluoroethylene in an aqueous medium using a free radical generating catalyst, such as e.g. sodium peroxydisulfate, potassium peroxydisulfate, or ammonium peroxydisulfate, at pressures of 7 to 71 kg/cm^2 , and at temperatures of 0 to 200°C , and preferably at temperatures of 20 to 100°C . (For further details see e.g. US patent 2,393,967). Depending on the type of application, the density of these materials can be between 1.2 and 2.3 g/cm^3 , and the average particle size between 0.05 and 1000 μm .

Fluorinated polymers D) that are suitable in accordance with the invention are

tetrafluoroethylene polymers and have average particle diameters of 0.05 to 20 μm , and preferably 0.08 to 10 μm , and a density of 1.2 to 1.9 g/cm^3 , and are preferably used in the form of a coagulated mixture comprising emulsions of the tetrafluoroethylene polymers D) and emulsions of the graft polymers B).

In order to prepare a coagulated mixture comprising B) and D), an aqueous emulsion (latex) of a graft polymer B) with average diameters of the latex particles of 0.05 to 2 μm , and especially 0.1 to 0.6 μm , is first mixed with a finely particulate emulsion of a tetrafluoroethylene polymer D) in water and with average particle diameters of 0.05 to 20 μm , and especially 0.08 to 10 μm ; suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions usually have solid contents of 30 to 70 wt%, and especially 50 to 60 wt%. The emulsions of the graft polymers B) have solids contents of 25 to 50 wt%, and preferably 30 to 45 wt%.

The specification of the quantities in the description of component B) includes the proportion of the graft polymer for the coagulated mixture comprising the graft polymer and the fluorinated polyolefins.

The ratio by weight of the graft polymer B) relative to the tetrafluoroethylene polymer D) in the emulsion mixture is 95:5 to 60:40. The emulsion mixture is then coagulated in a known way, e.g. by spray drying, freeze drying, or coagulation via the addition of inorganic or organic salts, acids, bases, or organic solvents that are miscible with water, such as alcohols and ketones, at temperatures of preferably 20 to 150°C, and especially 50 to 100°C. If required, drying can take place at 50 to 200°C, and preferably 70 to 100°C.

Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are conventional commercial products, and are supplied by the DuPont company as Teflon® 30 N.

Suitable fluorinated polyolefins D), which are usable in powder form, are tetrafluoroethylene polymers with average particle diameters of 100 to 1000 μm , and densities of 2.0 g/cm^3 to 2.3 g/cm^3 . Suitable tetrafluoroethylene polymer powders are conventional commercial products, and are supplied by e.g. the DuPont company under the trade name Teflon®.

The molding compositions in accordance with the invention can contain conventional additives, such as lubricants, mold release agents, nucleating agents, antistatic agents, stabilizers, fillers, and reinforcing agents as well as dyes and pigments.

The filled or reinforced molding compositions can contain up to 60 wt%, and preferably 10 to 40 wt%, based on the filled or reinforced molding composition, of fillers and/or reinforcing agents. Preferred reinforcing agents are glass fibers. Preferred fillers that can also act in a reinforcing manner are glass spheres, mica, silicates, quartz, talcum, titanium dioxide, and wollastonite.

The molding compositions in accordance with the invention that comprise components A) through D) and, optionally, further known additions, such as stabilizers, dyes, pigments, lubricants, mold release agents, fillers, reinforcing agents, nucleating agents, and antistatic agents, are prepared by mixing the components in question in a known way, and then melt compounding or melt extruding them at temperatures of 200°C to 330°C in conventional devices, such as internal kneading machines, extruders, and double shaft worm-gear units.

Thus a subject of the present invention is also a process for the preparation of thermoplastic molding compositions comprising the components A) through D) as well as optionally stabilizers, dyes, pigments, lubricants, mold release agents, fillers, reinforcing agents, nucleating agents, and antistatic agents, wherein this process is characterized by the feature that the components A) through D) as well as optionally stabilizers, dyes, pigments, flow promoting agents, fillers, reinforcing agents, lubricating agents, mold release agents, nucleating agents, and/or antistatic agents are mixed together, and then melt compounded or melt extruded at temperatures of 200 to 330°C in conventional devices, wherein component D) is preferably used in the form of a coagulated mixture with component B).

The mixing together of the individual components can take place in a known way either successively or simultaneously, namely at approximately 20°C (room temperature), or at an elevated temperature.

The molding compositions of the present invention can be used for the manufacture of molded objects of any type. In particular, molded objects can be manufactured by injection molding. Examples of molded objects that are capable of being manufactured are: housing components of any type, e.g. for domestic appliances, such as juice presses, coffee machines, mixers, or for office machines, such as monitors or printers, or cover plates for the construction sector, and components for the automobile sector. They are also used in the electrical engineering area because they have very good electrical properties.

The molding compositions are especially suitable for the manufacture of thin-walled, molded components (e.g. data processing housing components) where especially stringent demands are set for the notched bar impact strength, flow-seam strength, and for the flame resistance of the plastics that are used.

A further form of processing is the manufacture of molded objects by blow molding or by thermoforming from pre-manufactured sheets or foils.

Examples

Component A.1)

Polycarbonate on the basis of bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.26 to 1.28 as measured in methylene chloride at 25°C and at a concentration of 0.5 g/100 mL.

Component A.2)

Polycarbonate on the basis of bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.195 to 1.205 as measured in methylene chloride at 25°C and at a concentration of 0.5 g/100 mL.

Component A.3)

Polycarbonate on the basis of bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.305 to 1.315 as measured in methylene chloride at 25°C and at a concentration of 0.5 g/100 mL.

/8

Component A.4)

Polycarbonate on the basis of bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.235 to 1.245 as measured in methylene chloride at 25°C and at a concentration of 0.5 g/100 mL.

Component B)

Graft polymer of 40 parts by weight of styrene and acrylonitrile in the ratio of 73:27 onto 60 parts by weight of particulate cross-linked polybutadiene rubber compound (average particle diameter $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$) prepared by emulsion polymerization.

Component C)

- C.1) Triphenyl phosphate (Disflamol® TP from the Bayer AG company)
- C.2) m-phenylene-bis-(diphenyl phosphate) (Fyroflex RDP from the Akzo company)

Component D

Tetrafluoroethylene polymer (Teflon® from the DuPont company) in the form of a coagulated mixture comprising a graft polymer emulsion B) in water, and a tetrafluoroethylene polymer emulsion in water. The ratio by weight of the graft polymer B) relative to the tetrafluoroethylene polymer D) in the mixture is 90 wt% to 10 wt%. The tetrafluoroethylene polymer emulsion has a solids content of 60 wt%, and the average particle diameter is between 0.05 and 0.5 μm . The SAN graft polymer emulsion has a solids content of 34 wt%, and an average latex particle diameter of 0.3 μm .

Preparation of the coagulated mixture

The emulsion comprising the tetrafluoroethylene polymer (Teflon® 30 N from the DuPont company) is mixed with the emulsion comprising the graft polymer B), and stabilized with 1.8 wt%, based on the solid polymer, of phenolic antioxidants. The mixture is coagulated at 85 to 95°C via an aqueous solution of MgSO_4 (Epsom salt) and acetic acid at pH 4 to 5, and then

filtered and washed until it is virtually free from electrolytes, and then it is freed from most of the water by centrifugation, and then dried at 100°C to give a powder. This powder can then be compounded with the additional components in the devices that have been described.

Manufacture and testing of the molding compositions in accordance with the invention

The mixing of the components A through D takes place in a 3 L internal kneading machine. The temperature of the composition is 220-240°C.

Bars with a size of 80 x 10 x 4 mm³ (processing temperature 260°C) are manufactured from the molding compositions using an injection molding machine; measurement of the notched bar impact strength at room temperature (in accordance with the ISO 180 1A method) and the thermal shape-stability using the Vicat B method in accordance with DIN 53 460 takes place on these rods.

In order to determine the flow-seam strength, the impact strength in accordance with DIN 53 453 is measured on the connecting seam of test objects (processing temperature: 260°C) with dimensions of 170 x 10 x 4 mm) that had been injection molded from both sides.

The combustion characteristics of the samples were measured in accordance with UL-Subj. 94 V on bars with dimensions of 127 x 12.7 x 1.6 mm that had been manufactured on an injection molding machine at 260°C.

The UL 94 V test is carried out as follows.

Samples of the substance are molded into bars with dimensions of 127 x 12.7 x 1.6 mm. The bars are mounted vertically in such a way that the underside of the sample object is located 305 mm above a strip of fastening material. Each test bar is ignited individually by means of two sequential ignition procedures with a duration of 10 s; the combustion properties are observed after each ignition procedure, and then the sample is evaluated. A Bunsen burner with a 10 mm (3.8 inch [sic; 0.38 inch] high blue flame produced by natural gas with a thermal unit of 3.73 x 10⁴ kJ/m³ (1000 Btu per cubic foot) is used in order to ignite the sample.

The UL 94 V-0 classification comprises the following described properties of materials that are tested in accordance with the UL 94 V procedure. The molding compositions in this class do not comprise samples that burn for longer than 10 s after each action of the test flame; they do not exhibit a total flame time of more than 50 s with action by the flame on two occasions on each test sample; they do not comprise samples that are completely incinerated apart from the retaining clamp that is attached to the upper end of the sample; they do not comprise samples that ignite, via burning droplets or particles, the piece of cotton wool wadding that is arranged underneath the sample; moreover, they do not comprise samples that glow for more than 30 s after removing the test flame.

Other UL 94 classifications designate samples that are less flame resistant, or that are less self-extinguishing, because they release flaming droplets or particles. These classifications are designated UL 94 V-1 and V-2. The term n.b. denotes "does not pass the test" and is the classification of samples that exhibit a subsequent burning time of ≥ 30 s.

Tables 1 and 2 below provide a compilation of the properties of the molding compositions in accordance with the invention.

Table 1*

Composition and properties of the molding compositions

②

①	Beispiel	A1 PC 1	A2 PC 2	A3 PC 3	SAN	B	C.1	C.2	D	α_k [KJ/m ²]	α_F [KJ/m ²]	Vicat B 120 [°C]	UL 94 V bei 1,6 mm
1		55,0	38,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	56,7	80,9	135	V-0
2 (Vgl)		55,0	35,0	---	3,0	4,5	0,50	1,50	0,5	54,4	17,5	135	V-0
3 (Vgl)		55,0	33,0	---	5,0	4,5	0,50	1,50	0,5	50,5	11,4	133	V-1
4		93,0	---	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	65,0	93,1	136	V-0
5		---	---	93,0	---	4,5	0,50	1,50	0,5	65,0	87,8	136	V-0
6		65,0	28,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	57,0	83,7	135	V-0
7		45,0	48,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	52,0	78,3	133	V-0
8		84,5	10,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	65,0	92,1	137	V-0
9		74,5	20,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	63,0	92,6	137	V-0
10		64,5	30,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	61,0	93,1	137	V-0
11		54,5	40,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	58,0	85,3	136	V-0

Key: 1 Example
 2 UL 94 V at 1.6 mm
 3 Comparison [example]

* [In tables, commas n numbers represent decimal points.]

Table 2
Composition and properties of the molding compositions

① Beispiel	A1 PC 1	A2 PC 2	A4 PC 4	B	C.1	C.2	D	ak [KJ/m ²]	Vicat B 120 [°C]	② UL 94 V bei 1,6 mm	
										V-0	V-0
12	---	---	93,0	4,7	0,50	1,50	0,3	57,0	133	V-0	V-0
13	---	---	92,0	4,7	0,75	2,25	0,3	55,0	128	V-0	V-0
14	---	---	91,0	4,7	1,00	3,00	0,3	49,0	124	V-0	V-0
15	---	---	90,0	4,7	1,25	3,75	0,3	46,0	121	V-0	V-0
16 (Vgl) ③	---	---	89,0	4,7	1,50	4,50	0,3	40,0	115	V-0	V-0
17 (Vgl)	---	---	93,0	4,7	2,00	---	0,3	59,0	132	n.b.	④
18 (Vgl)	---	---	92,0	4,7	3,00	---	0,3	58,0	128	n.b.	④
19 (Vgl)	---	---	91,0	4,7	4,00	---	0,3	54,0	123	V-2	V-2
20 (Vgl)	---	---	90,0	4,7	5,00	---	0,3	50,0	118	V-2	V-2
21 (Vgl)	---	---	89,0	4,7	6,00	---	0,3	48,0	114	V-1	V-1

Key: 1 Example
 2 UL 94 V at 1.6 mm
 3 Comparison [example]
 4 Does not pass the test

The molding compositions in accordance with the invention exhibit a very advantageous combination of properties comprising high thermal shape-stability, good mechanical properties, such as notched bar impact strength and flow-seam strength, and excellent flame resistance (V-0 at 1.6 mm in accordance with UL-94 V).

An addition of styrene copolymers leads to a slight decrease in thermal shape-stability and notched bar impact strength, and a drastic decrease in flow-seam strength.

An increase in the quantity of flame protection agents is manifested by a marked decline in thermal shape-stability.

If a monophosphate is used on its own, i.e. with no oligophosphate, then the flame protection does not reach the high level that is seen in the examples in accordance with the invention.

Claims

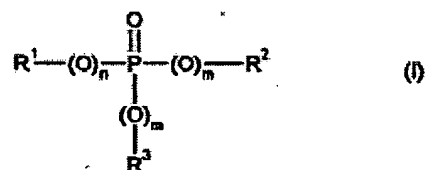
1. Flame resistant, thermoplastic, molding compositions that contain

A) 70 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate,

B) 0.5 to 20 parts by weight of a graft polymer,

C) 0.5 to 5 parts by weight of a mixture comprising

C.1) 10 to 90 wt% based on D) [sic; C] of a monophosphorus compound of formula (I)



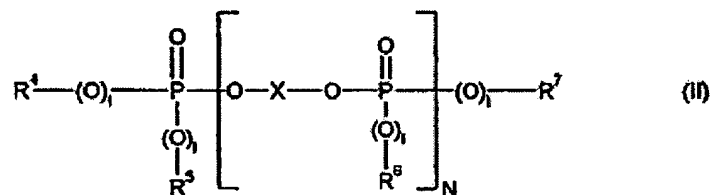
in which

R^1 , R^2 and R^3 , independently of one another, signify C_1 - C_8 -alkyl, C_6 - C_{20} -aryl, or C_7 - C_{12} -aralkyl,

m is 0 or 1, and

n is 0 or 1, and

C.2) 90 to 10 wt%, based on C) of a phosphorus compound of formula (II)



in which

R^4 , R^5 , R^6 , and R^7 , independently of one another, signify C_1 - C_8 -alkyl, C_5 - C_6 -cycloalkyl, C_6 - C_{10} -aryl, or C_7 - C_{12} -aralkyl,

[the values of l], independently of one another, are 0 or 1,

N is 1 through 5, and

X signifies a monocyclic or polycyclic aromatic residue with 6 to 30 C atoms, and

D) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin with an average particle diameter of 0.05 to 1000 μm , a density of 1.2 to 2.3 g/cm^3 , and a fluorine content of 65 to 76 wt%.

2. Molding compositions in accordance with Claim 1, containing 75 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate A.

3. Molding compositions in accordance with Claim 1, containing graft polymers B) that are prepared via the copolymerization of 5 to 95 parts by weight of a mixture comprising

50 to 95 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, alkyl ring-substituted styrene, C_1 - C_8 -alkyl methacrylate, C_1 - C_8 -alkyl acrylate, or mixtures of these compounds, and

5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 -alkyl methacrylate, C_1 - C_8 -alkyl acrylate, maleic anhydride, C_1 - C_4 -alkyl-N-substituted maleimide, or phenyl-N-substituted maleimide, or mixtures of these compounds, onto

5 to 95 parts by weight of a rubber compound with a glass transition temperature below -10°C .

4. Molding compositions in accordance with Claim 3 containing, as the rubber compounds, diene rubber compounds, acrylate rubber compounds, silicone rubber compounds, or ethylene/propylene/diene rubber compounds.

5. Molding compositions in accordance with Claim 1, containing component C), in a quantity that acts synergistically, comprising a monophosphorus compound C.1) and an oligomeric phosphorus compound C.2).

6. Molding compositions in accordance with Claim 1, containing, as component C), a mixture comprising 12 to 40 wt% C.1) and 60 to 88 wt% C.2).

7. Molding compositions in accordance with Claim 1, containing triphenyl phosphate as component C.1).

8. Molding compositions in accordance with Claim 1, containing an oligomeric phosphate as component C.2) in which R^4 , R^5 , R^6 , and R^7 are phenyl groups, and X is a phenylene group.

9. Molding compositions in accordance with Claim 8, wherein X is a bisphenylisopropylidene group.

10. Molding compositions in accordance with Claim 1, wherein component D) is used in the form of a coagulated mixture together with component B).

11. Flame resistant thermoplastic molding composition in accordance with Claim 1, containing additives that are selected from the group comprising stabilizers, dyes, pigments, lubricants, mold release agents, fillers, reinforcing agents, nucleating agents, and antistatic agents.

/12

12. Use of the molding compositions in accordance with Claim 1 for the manufacture of molded objects.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Off nl ungsschrift
⑩ DE 197 21 628 A 1

⑳ Aktenzeichen: 197 21 628.5
㉑ Anmeldetag: 23. 5. 97
㉒ Offenlegungstag: 26. 11. 98

⑤ Int. Cl.⁶
C 08 L 69/00

C 08 L 51/04
C 08 K 5/521
C 08 K 5/523
C 08 J 5/00
C 09 K 21/06

DE 197 21 628 A 1

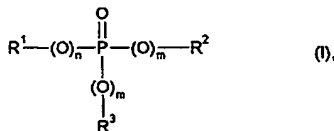
㉑ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE; Bödiger,
Michael, Dr., 41539 Dormagen, DE; Wittmann,
Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Alberts, Heinrich,
Dr., 51519 Odenthal, DE; Horn, Klaus, Dr., 41539
Dormagen, DE

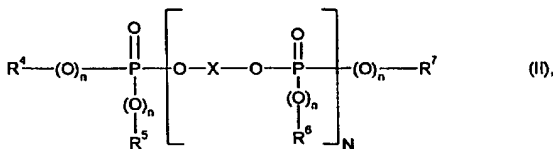
⑤4 Flammwidrige hochwärmeformbeständige Polycarbonat-Formmassen mit hoher Fließnahtfestigkeit

⑤7 Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthal-
tend

- A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,
B) 0,5 bis 40 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats,
C) 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus
C.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



C.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf C), einer Phosphorverbindung der Formel (II)



D) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 µm, einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/m³ und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

PTO 2003-3384

S.T.I.C. Translations Branch

DE 197 21 628 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Formmassen aus Polycarbonaten und Pfpfopolymerisaten, die durch eine wirksame Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung flammwidrig ausgerüstet sind. Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit, eine sehr hohe Fließnahtfestigkeit und exzellente Flammwidrigkeit aus.

EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658) beschreibt flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Pfpfocopolymer Monophosphaten und einer speziellen Polytetrafluorethylen-Formulierung. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, allerdings können Defizite bei der Fließnahtfestigkeit sowie in der thermischen Beständigkeit auftreten.

In US-P 5 030 675 werden flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Polymerisat, Polyalkylenterephthalat sowie Monophosphaten und fluorierten Polyolefinen als Flammenschutzadditive beschrieben. Der guten Spannungsrißbeständigkeit und Fließnahtfestigkeit stehen als Nachteile Defizite bei der Kerbschlagzähigkeit sowie ungenügende Thermostabilität bei hoher thermischer Belastung wie z. B. dem Verarbeitungsprozeß gegenüber. Ein weiterer Nachteil ist darin zu sehen, daß zur Erzielung eines wirksamen Flammsschutzes relativ hohe Mengen Flammsschutzmittel benötigt werden, die die Wärmeformbeständigkeit stark erniedrigen.

Diphosphate sind als Flammsschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammsschutzmittel eingesetzt werden.

In EP-A 0 363 608 (= US-P 5 204 394) werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer und Pfpfocopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammsschutzadditive beschrieben. Diese Mischungen zeigen zwar eine gute Flammwidrigkeit und eine reduzierte Formenbelagsbildung, besitzen aber nicht die für viele Anwendungen geforderte hohe Fließnahtfestigkeit und Flammsschutzwirkung. Mit zunehmendem Molekulargewicht der oligomeren Phosphate nimmt die Wirksamkeit bezüglich Flammsschutz ab.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus Polycarbonat, Styrol-Copolymerisat, ABS-Pfpfopolymerisaten und einer Kombination aus Monophosphaten und oligomeren Phosphaten als Flammsschutzmittel beschrieben. Als Nachteil ist auch hier die durch die Styrolcopolymerisate verursachte niedrige Fließnahtfestigkeit zu erwähnen.

Gemäß DE-A 195 47 013 besitzen Formmassen aus Polycarbonat, Pfpfopolymerisat und oligomeren Phosphaten als Flammsschutzmittel eine ausgezeichnete Flammwidrigkeit. Monophosphate sind in den erfindungsgemäßen Formmassen nicht enthalten.

In EP-A 0 731 140 werden Polymermischungen aus Polycarbonat, Pfpfopolymerisat und einer Kombination aus Monophosphaten und oligomeren Phosphaten als Flammsschutzmittel beschrieben. Diese Mischungen besitzen gute Flammwidrigkeit und gute thermische Stabilität. Nachteilig ist jedoch, daß zur Erzielung eines wirksamen Flammsschutzmittels (V-0 bei 1,6 mm Dicke gemäß UL 94 V) mindestens 5 Gew.-Teile der Phosphorverbindung benötigt werden, was negative Auswirkungen auf die Wärmeformbeständigkeit hat.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß halogenfreie Formmassen aus Polycarbonat, Pfpfopolymerisat und eine Flammsschutzadditiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer Phosphorverbindung eine sehr günstige Eigenschaftskombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit, gutem mechanischem Niveau (Kerbschlagzähigkeit, Fließnahtfestigkeit) und exzellenter Flammwidrigkeit aufweisen.

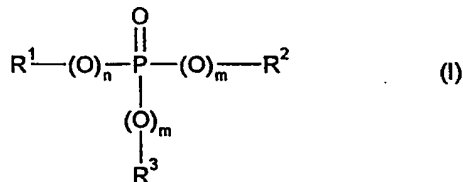
Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 70 bis 98 Gew.-Teilen, vorzugsweise 75 bis 98 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 80 bis 98 Gew.-Teilen eines aromatischen Polycarbonats,

B) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-Teilen eines Pfpfopolymerisats,

C) 0,5 bis 5 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-Teilen einer Mischung aus

C.1) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, (bezogen auf die Gesamtmenge C) einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



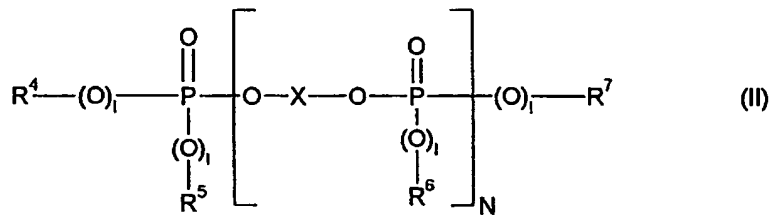
worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten und

C.2) 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge C) einer Phosphorverbindung der Formel (II)



worin

$\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

1 unabhängig voneinander 0 oder 1,

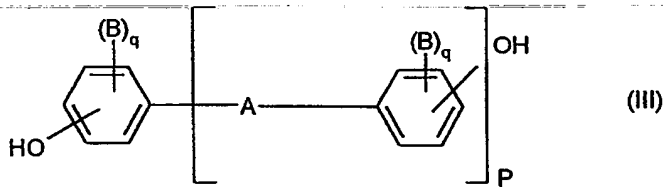
N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

D) 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (III)



worin

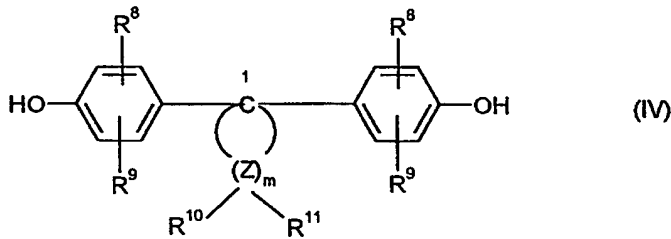
A eine Einfachbindung, C_1 - C_5 -Alkylen, C_2 - C_5 -Alkyliden, C_5 - C_6 -Cycloalkyliden, -S- oder - SO_2 ,

B Chlor, Brom

q 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 sind

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (IV),



worin

R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

R^{10} und R^{11} für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl

und

Z Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^{10} und R^{11} gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (III) sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2- und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (IV) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt wer-

den kann.

Geeignete Kettenabbrecher sind z. B. Phenol, p-tert.-Butylphenol oder aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472.2, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol), p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (III) und/oder (IV).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w , Gewichtsmittel, gemessen z. B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1 Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyestercarbonate ersetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform kann das aromatische Polycarbonat A aus einem Gemisch von zwei oder mehr Polycarbonaten A.1 und A.2 mit gleicher oder verschiedener Struktur ersetzt werden, die unterschiedliche reaktive Lösungviskositäten haben. Vorzugsweise haben die Polycarbonate gleiche Strukturen.

Bezogen auf das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 beträgt der Gewichtsanteil A.1 5 bis 95, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, und der Gewichtsanteil A.2 95 bis 5, vorzugsweise 75 bis 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 10 Gew.-%.

Das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 zeichnet sich dadurch aus, daß die relative Lösungviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt, daß die relative Lösungviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt. Vorzugsweise ist die Differenz der relativen Lösungviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06, insbesondere größer oder gleich 0,09, d. h. relative Lösungviskosität (A.2) - relative Lösungviskosität (A.1) $\geq 0,06$, insbesondere $\geq 0,09$. Die relative Lösungviskosität wird gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Einer der beiden Polycarbonat-Bestandteile A.1 oder A.2 im Gemisch kann ein recyceltes Polycarbonat sein. Unter recyceltem Polycarbonat werden solche Produkte verstanden, die bereits einen Verarbeitungs- und Lebenszyklus hinter sich haben und durch spezielle Aufbereitungsverfahren von anhaftenden Verunreinigungen soweit befreit worden sind, so daß sie für weitere Anwendungen geeignet sind.

Komponente B

Die Pffropfpolymerisate B) umfassen z. B. Pffropfpolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z. B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate B) sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate B) umfassen Pffropfpolymerisate aus:

- B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus
 - B.1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, methylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und
 - B.1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C_1 - C_8 -Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -alkyl- bzw. -phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf
- B.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

Bevorzugte Pffropfpolymerisate B) sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate B) sind Pffropfpolymerisate, die durch Pffropfreaktion von

- I. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, mindestens eines (Meth-)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth-)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf
- II. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pffropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pffropfgrundlage,

erhältlich sind,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfropfgrundlage II mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfropfpolymerisats B) 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm , betragen.

(Meth-)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Pfropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgefropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisat B) auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomeren in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgefropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugmessungen (W. Scholtan, H. Lang, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate B) sind z. B. auch Pfropfpolymerisate aus

- a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf B), Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfropfgrundlage und
- b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf B), mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von a) entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur über 25°C hätten, als Pfropfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate B) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Pfropfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage (a) dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 - C_6 -alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

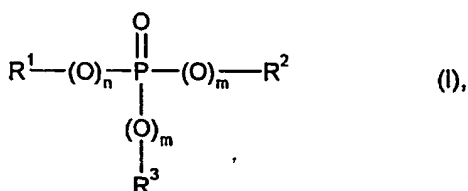
Weitere geeignete Pfropfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den Offenlegungsschriften DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540 und DE 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die für die bevorzugte Ausführungsform der gemeinsamen Fällung mit dem Tetrafluorethylenpolymerisat D) zu verwendenden wäßrigen Dispersionen von Pfropfpolymerisat B) besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 25 bis 60, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Komponente C)

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammenschutzmittel eine Mischung aus einer Monophosphorverbindung C.1) und einer Phosphorverbindung C.2). Komponente C.1) stellt eine Phosphorverbindung gemäß Formel (I) dar.



10 In der Formel bedeuten

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl,

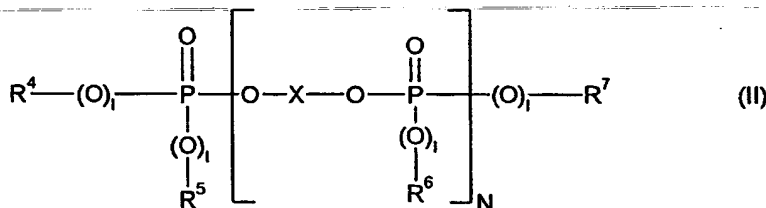
m 0 oder 1 und

n 0 oder 1.

15 Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente C.1) sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177). Bevorzugte Substituenten R^1 bis R^3 umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl und Naphthyl. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Phenyl.

20 Bevorzugte Phosphorverbindungen C.1) (Formel (I)) umfassen beispielsweise Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und Trikresylphosphinoxid.

Komponente C.2) stellt eine Phosphorverbindung der Formel (II) dar.



35 In der Formel bedeuten R^4 , R^5 , R^6 , R^7 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt sind Phenyl, Naphthyl, Benzyl. Die aromatischen Gruppen R^4 , R^5 , R^6 und R^7 können ihrerseits mit Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl.

X in der Formel (II) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z. B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon.

1 in der Formel (II) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist 1 gleich 1.

N kann Werte zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2, einnehmen. Als erfindungsgemäße Komponente C.2) können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2.

45 Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammenschutzmittel eine Mischung aus C.1) und C.2). Die Mengenverhältnisse von C.1) und C.2) sind dabei so zu wählen, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% C.1) und 90 bis 10 Gew.-% C.2) (jeweils bezogen auf C)). Besonders günstige Eigenschaftsbedingungen ergeben sich im Vorzugsbereich von 1 2 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% C.1) und 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% C.2).

Komponente D

Die fluorierten Polyolefine D) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine D) eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine D) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, No. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

65 Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine D) sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate D) mit Emulsionen der Pflropfpolymerisate B) eingesetzt.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B) und D) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pflropfpolymerisates B) mit mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,05 bis 2 µm, insbesondere 0,1 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates D) in Wasser mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm, vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Pflropfpolymerisate B) besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B) schließt den Anteil des Pflropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pflropfpolymerisat und fluorierten Polyolefinen mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pflropfpolymerisat B) zum Tetrafluorethylenpolymerisat D) bei 95 : 5 bis 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine D) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³. Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Pulver sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Fa. DuPont unter dem Handelsnamen Teflon® angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A) bis D) und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleierungsmittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknethern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A) bis D) sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleierungsmitteln sowie Antistatika, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A) bis D) sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Fließmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel und/oder Antistatika nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 330°C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente D) vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente B) eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore oder Drucker oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z. B. Datentechnik-Gehäuse), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit, Fließnahtfestigkeit und Flammwidrigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Beispiele

Komponente A.1)

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26 bis 1,28 gemessen in Methylencchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A.2)

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,195 bis 1,205 gemessen in Methylencchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A.3)

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,305 bis 1,315 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A.4)

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,235 bis 1,245 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B)

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 73 : 27 auf 60 Gew. -Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C)

C.1) Triphenylphosphat (Disflamoll® TP der Firma Bayer AG)

C.2) m-Phenyl-bis(di-phenyl-phosphat)(Fyoflex RDP der Firma Akzo)

Komponente D

Tetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® der Firma DuPont) als koagulierte Mischung aus einer Pfropfpolymerisat-Emulsion B) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B) zum Tetrafluorethylenpolymerisat D) in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,3 μm .

Herstellung der koagulierten Mischung

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon® 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des Pfropfpolymerisats B) vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis D erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Massetemperatur ist 220–240°C.

Von den Formmassen werden auf einer Spritzgußmaschine Stäbe der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ (Verarbeitungstemperatur 260°C) hergestellt, an denen sowohl die Messung der Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (nach Methode ISO 180 1A) als auch die Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B gemäß DIN 53 460 erfolgt.

Zur Ermittlung der Fließnahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindenaht von beidseitig eingespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur: 260°C) der Dimension $170 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ gemessen.

Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung $127 \times 12,7 \times 1,6 \text{ mm}$ gemessen, hergestellt auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

Der UL 94 V-Test wird wie folgt durchgeführt:

Substanzproben werden zu Stäben der Abmessungen $127 \times 12,7 \times 1,6 \text{ mm}$ geformt. Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einen Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgender Zündvorgänge von 10 s Dauer entzündet, die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 10 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von $3,73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BUT per cubic foot) benutzt.

Die UL 94 V-O-Klassifizierung umfaßt die nachstehend beschriebenen Eigenschaften von Materialien, die gemäß der UL 94 V-Vorschrift geprüft werden. Die Formmassen in dieser Klasse enthalten keine Proben, die länger als 10 s nach jeder Einwirkung der Testflamme brennen; sie zeigen keine Gesamtflammdauer von mehr als 50 s bei der zweimaligen Flammeinwirkung auf jeden Probestab; sie enthalten keine Proben, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Proben, die länger als 30 s nach Entfernen der Testflamme glimmen.

Andere UL 94-Klassifizierungen bezeichnen Proben, die weniger flammwidrig oder weniger selbstverlöschend sind, weil sie flammende Tropfen oder Teilchen abgeben. Diese Klassifizierungen werden mit UL 94 V-1 und V-2 bezeichnet. N.B. heißt, "nicht bestanden" und ist die Klassifizierung von Proben, die eine Nachbrennzeit von $\geq 30 \text{ s}$ aufweisen.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen ist in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 gegeben:

Tabelle 1Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	A1 PC 1	A2 PC 2	A3 PC 3	SAN	B	C.1	C.2	D	ak [KJ/m ²]	a _{nF} [KJ/m ²]	Vicat B 120 [°C]	UL 94 V bei 1,6 mm
1	55,0	38,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	56,7	80,9	135	V-0
2 (Vgl)	55,0	35,0	---	3,0	4,5	0,50	1,50	0,5	54,4	17,5	135	V-0
3 (Vgl)	55,0	33,0	---	5,0	4,5	0,50	1,50	0,5	50,5	11,4	133	V-1
4	93,0	---	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	65,0	93,1	136	V-0
5	---	---	93,0	---	4,5	0,50	1,50	0,5	66,0	87,8	136	V-0
6	65,0	28,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	57,0	83,7	135	V-0
7	45,0	48,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	52,0	78,3	133	V-0
8	84,5	10,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	65,0	92,1	137	V-0
9	74,5	20,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	63,0	92,6	137	V-0
10	64,5	30,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	61,0	93,1	137	V-0
11	54,5	40,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	58,0	85,3	136	V-0

Tabelle 2:**Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen**

Beispiel	A1 PC 1	A2 PC 2	A4 PC 4	B	C.1	C.2	D	ak [KJ/m ²]	Vicat B 120 [°C]	UL 94 V bei 1,6 mm
12	---	---	93,0	4,7	0,50	1,50	0,3	57,0	133	V-0
13	---	---	92,0	4,7	0,75	2,25	0,3	55,0	128	V-0
14	---	---	91,0	4,7	1,00	3,00	0,3	49,0	124	V-0
15	---	---	90,0	4,7	1,25	3,75	0,3	46,0	121	V-0
16 (Vgl)	---	---	89,0	4,7	1,50	4,50	0,3	40,0	115	V-0
17 (Vgl)	---	---	93,0	4,7	2,00	---	0,3	59,0	132	n.b.
18 (Vgl)	---	---	92,0	4,7	3,00	---	0,3	58,0	128	n.b.
19 (Vgl)	---	---	91,0	4,7	4,00	---	0,3	54,0	123	V-2
20 (Vgl)	---	---	90,0	4,7	5,00	---	0,3	50,0	118	V-2
21 (Vgl)	---	---	89,0	4,7	6,00	---	0,3	48,0	114	V-1

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeigen eine sehr vorteilhafte Eigenschaftskombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit, guten mechanischen Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit und Fließnahtfestigkeit und einer exzellenten Flammwidrigkeit (V-0 bei 1,6 mm gemäß UL-94 V).

Ein Zusatz von Styrolcopolymeren führt zu einem geringen Abfall der Wärmeformbeständigkeit und Kerbschlagzähigkeit und einem drastischen Abfall der Fließnahtfestigkeit.

Eine Erhöhung der Flammenschutzmittelmengen zeigt sich in einem starken Rückgang der Wärmeformbeständigkeit.

Wird ein Monophosphat alleine, d. h. ohne Oligophosphat eingesetzt, erreicht der Flammenschutz nicht das hohe Niveau wie bei den erfindungsgemäßen Beispielen.

Patentansprüche

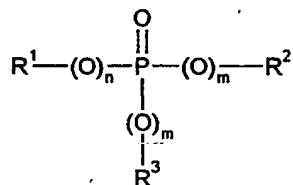
1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 70 bis 98 Gew. -Teile eines aromatischen Polycarbonats,

B) 0,5 bis 20 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats,

C) 0,5 bis 5 Gew.-Teile einer Mischung aus

C.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



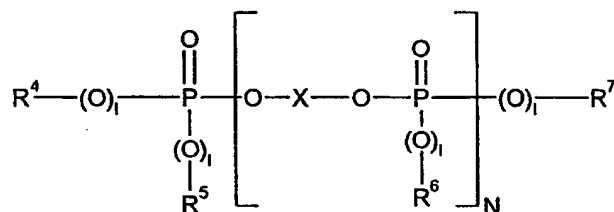
worin

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten und

C.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf C), einer Phosphorverbindung der Formel (II)



worin

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

unabhängig voneinander 0 oder 1

N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten und

D) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 75 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats A.

3. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Pfropfpolymerisate B) hergestellt durch Copolymerisation von 5 bis 95 Gew. -Teilen einer Mischung aus

50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, alkylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf 5 bis 95 Gew. -Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

4. Formmassen gemäß Anspruch 3, enthaltend als Kautschuke Dienkautschuke, Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.

5. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltende Komponente C) in einer synergistisch wirkenden Menge aus einer Monophosphorverbindung C.1) und einer oligomeren Phosphorverbindung C.2).

6. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente C) eine Mischung aus 12 bis 40 Gew.-% C.1) und 60 bis 88 Gew.-% C.2).

7. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente C.1) Triphenylphosphat.

8. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente C.2) ein oligomeres Phosphat, bei dem R^4 , R^5 , R^6 und R^7 Phenylgruppen und X eine Phenylengruppe darstellt.

9. Formmassen gemäß Anspruch 8, wobei X eine Bisphenylisopropylidengruppe darstellt.

10. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei Komponente D) in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente B) eingesetzt wird.

11. Flammwidrige thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 enthaltend Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, Füll- und Verstärkungsmittel, Nukleierungsmittel und Antistatika.

12. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65